

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

17 Pat ntschrift
11 DE 2930108 C2

51 Int. Cl. 3:
C08F210/16

21 Aktenzeichen: P 29 30 108.4-44
22 Anmeldetag: 25. 7. 79
23 Offenlegungstag: 5. 2. 81
24 Veröffentlichungstag: 25. 11. 82

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

18 Patentinhaber:
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

17 Erfinder:
Dietrich, Johannes; Dittmann, Walter, Dr.; Frese, Albert,
Dr.; Kilian, Wolfgang, Dr., 4370 Marl, DE

55 Entgegenhaltungen:
DE-OS 26 37 990
DE-OS 24 31 783
DE-OS 15 20 289

54 Verfahren zur Herstellung von weitgehend amorphen Buten-1 Propen-Ethen-Terpolymeren mit hohem Erweichungspunkt

DE 2930108 C2

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von weitgehend amorphen Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren mit hohem Erweichungspunkt nach dem Niederdruckverfahren mit Hilfe eines Mischkontaktes aus einem kristallinen durch Reduktion von $TiCl_3$ mit Aluminium erhaltenen $TiCl_3 \cdot 0,3$ bis $0,35 AlCl_3$ und einem Aluminiumtrialkyl bzw. Aluminiumdialkylhydrid mit C_2 - bis C_4 -Alkylgruppen bei Atomverhältnissen Al:Ti von 0,8 bis 4,0 in Lösung in Buten-1 oder in Gemischen aus Buten-1, Buten-2 und/oder Butan, dadurch gekennzeichnet, daß man 25 bis 76 Gewichtsprozent Buten-1 mit 24 bis 70 Gewichtsprozent Propen und 0,1 bis 20 Gewichtsprozent Ethen bei Temperaturen von 50 bis $100^\circ C$ polymerisiert und als Katalysatorkomponente ein thermisch instabiles $TiCl_3 \cdot 0,3$ bis $0,35 AlCl_3$ einsetzt.

Für verschiedene Einsatzgebiete, z. B. für Dach- und sonstige Dichtungsbahnen, für Beschichtungs- und Dichtungsmassen sowie für Verguß- und Klebmassen, werden weitgehend amorphe Polyolefine benötigt.

Aus der DE-AS 23 06 667 ist es bekannt, weitgehend amorphe Buten-1-polymere nach dem Niederdruckverfahren durch Polymerisation von Buten-1, gegebenenfalls in Gegenwart von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf Buten-1, anderer Olefine, in Lösung bei Temperaturen von 40 bis $120^\circ C$ mit Hilfe eines Mischkontaktes aus $TiCl_3 \cdot n AlCl_3$ ($n=0,2$ bis $0,6$) und einem Aluminiumtrialkyl herzustellen. Diese Buten-1-polymere sind zwar für viele Einsatzgebiete sehr gut geeignet, für einige Einsatzgebiete, wie z. B. Dach- und sonstige Dichtungsbahnen, haben sie einen zu niedrigen Erweichungspunkt von 60 bis $85^\circ C$. Für diese Einsatzgebiete benötigt man amorphe Polyolefine mit Erweichungspunkten von 90 bis $130^\circ C$. Weitgehend amorphes Polypropylen hat zwar höhere Erweichungspunkte, es ist jedoch bisher nicht möglich gewesen, ein weitgehend amorphes Polypropylen in einfacher und wirtschaftlicher Weise herzustellen. Da neben dem amorphen Polypropylen immer teilkristallines Polypropylen entsteht, das in Kohlenwasserstoffen unlöslich ist, ist eine Polymerisation in Lösung nicht möglich. Man erhält immer eine Suspension von teilkristallinem Polypropylen in einer hochviskosen Lösung des amorphen Polypropylen. Diese hochviskose Lösung und Suspension ist rührtechnisch sehr schlecht zu beherrschen. Ebenso bereitet die Wärmeabfuhr bei der Polymerisation sehr große Schwierigkeiten. Auch die Abtrennung des unlöslichen, teilkristallinen Polypropylen von der hochviskosen Lösung ist ein Problem. Co- und Terpolymere des Propens mit hohem Propengehalt haben auch erhöhte Erweichungspunkte, bei ihrer Herstellung treten jedoch die gleichen Schwierigkeiten wie bei der Herstellung von weitgehend amorphem Polypropylen auf. Zudem treten sowohl bei der Herstellung von weitgehend amorphem Polypropylen als auch von Co- und Terpolymeren des Propens mit hohem Propengehalt bei der Polymerisation Anwüchse auf, die das Verfahren sehr erschweren und regelmäßige Reinigungen erforderlich machen. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an weitgehend amorphen Olefinpolymeren mit Erweichungspunkten von 90 bis $130^\circ C$.

Damit stellt sich die Aufgabe, ein technisch brauchbares Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymeren mit Erweichungspunkten von 90 bis $130^\circ C$ zu schaffen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben des Patentanspruchs gelöst.

Die zu polymerisierenden Olefine Buten-1, Propen und Ethen sowie das Buten-2 und das Butan sollen weitestgehend frei sein von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, insbesondere von Wasser, Alkoholen und Meraptanen, Acetylenkohlenwasserstoffen und von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Butadien, insbesondere Butadien-1,2 und Propadien, sowie von Sauerstoff.

Iso-Buten erniedrigt in größeren Mengen den Erweichungspunkt und die Polymerisationsgeschwindigkeit. Der iso-Buten-Anteil sollte daher bevorzugt unter 1 Gewichtsprozent, bezogen auf Buten-1, liegen.

Buten-1 setzt man in Mengen von 25 bis 76 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 30 bis 70 Gewichtsprozent, insbesondere von 32 bis 40 Gewichtsprozent ein, Propen in Mengen von 24 bis 70 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 30 bis 65 Gewichtsprozent, insbesondere von 40 bis 60 Gewichtsprozent und Ethen in Mengen von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 12 Gewichtsprozent, insbesondere von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent. Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Terpolymere trotz des hohen Propenanteils und der hohen Erweichungspunkte in Kohlenwasserstoffen löslich und daher bei der Lösungspolymerisation ohne Schwierigkeiten herzustellen und ohne Filtration aufzuarbeiten. Die bei der Herstellung von weitgehend amorphem Polypropylen sowie von Co- und Terpolymeren des Propens mit hohem Propengehalt auftretenden Anwüchse bilden sich überraschenderweise bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Terpolymeren nicht.

Die Polymerisation erfolgt in Lösung, kontinuierlich oder diskontinuierlich. Als Lösemittel dienen das Buten-1 sowie Gemische von Buten-1 mit Buten-2 und/oder Butan. Das Verhältnis von Buten-2 zu Butan kann beliebig sein, vorzugsweise setzt man die bei der Raffinerie anfallende C_4 -Fraktion ein. In Gemischen, die neben Buten-1 auch Buten-2 enthalten, polymerisiert Buten-2 praktisch nicht. Übliche inerte Verdünnungsmittel, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, können eingesetzt werden. Vorzugsweise polymerisiert man jedoch ohne Zusatz von weiteren Verdünnungsmitteln. Als Katalysatorkomponente setzt man ein thermisch instabiles, kristallines, durch Reduktion von $TiCl_3$ mit Aluminium erhaltenes $TiCl_3 \cdot 0,3$ bis $0,35 AlCl_3$ ein, das nach den Angaben der DE-PS 12 09 297 zur Polymerisation von Olefinen ungeeignet sein sollte und nach den Angaben der DE-AS 17 95 483 darüber hinaus zur Herstellung von weitgehend amorphen Olefinpolymeren völlig ungeeignet sein sollte.

Als Aluminiumtrialkyle bzw. Aluminiumdialkylhydride mit C_2 - bis C_4 -Alkylgruppen eignen sich beispielsweise Aluminiumtriethyl-, Aluminiumtripropyl-, Aluminiumtributyl-, Aluminiumdiisobutylhydrid und vorzugsweise Aluminiumtriisobutyl.

Zur Herstellung des Mischkatalysators gibt man beispielsweise das Aluminiumtrialkyl und das thermisch instabile, kristalline $TiCl_3 \cdot 0,3$ bis $0,35 AlCl_3$ bei der Polymerisationstemperatur in den Polymerisationsreaktor. Ein vorhergehendes Mischen der Komponenten ist möglich, aber nicht erforderlich. Das Atomverhältnis Al:Ti im fertigen Katalysator beträgt 0,8 bis 4,0, vorzugsweise 1,5 bis 2,5. Dieser Katalysator hat eine

ausgezeichnete Aktivität. Die Polymerisation kann daher schon bei sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen, beispielsweise von 0,01 bis 0,3 mMol TiCl_3/l , durchgeführt werden. Zweckmäßig setzt man den Katalysator in Mengen von 0,01 bis 1, bevorzugt von 0,03 bis 0,3 mMol TiCl_3/l , bezogen auf die gesamte flüssige Phase bei der Polymerisation ein. Größere Kontaktmengen sind bei Anwesenheit von Verunreinigungen erforderlich. Erfindungsgemäß erreicht man Katalysatorausbeuten von 2500 bis 50 000 Gewichtsteilen Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymerisat/Gewichtsteil TiCl_3 Katalysator.

Das Molekulargewicht regelt man während der Polymerisation in an sich bekannter Weise zweckmäßig durch Zusatz von Wasserstoff und/oder durch Temperaturerhöhung im Bereich von 50 bis 100°C.

Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen von 50 bis 100°C, vorzugsweise bei 60 bis 85°C, zweckmäßig bei Drücken von 5 bis 20 bar.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen weitgehend amorphen Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren sind vollständig in siedendem Heptan löslich und haben etherlösliche Anteile von 60 bis 99%, vorzugsweise von 70 bis 97%, Erweichungspunkte von 90 bis 135°C, vorzugsweise von 100 bis 130°C bei Penetrationswerten von 8 bis 30 mm^{-1} , vorzugsweise von 12 bis 25 mm^{-1} , Viskositäten von 1000 bis 100 000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ bei 190°C und Viskositätszahlen J von 20 bis 150 cm^3/g . Überraschenderweise bringt eine Erhöhung des Molekulargewichts (der Viskositätszahlen J) eine größere Härte, gemessen als Penetration. Es ist ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß man in einem äußerst einfachen und wirtschaftlichen Verfahren der Lösungspolymerisation ohne Filtration weitgehend amorphe Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren mit hohen Erweichungspunkten bei frei einstellbarer Penetration im erfindungsgemäßen Bereich erhält.

Beispiel 1

Mit Hilfe eines Mischkontaktes aus 0,003 Gewichtsteilen eines kristallinen, thermisch instabilen $\text{TiCl}_3 \cdot 0,33 \text{ AlCl}_3$ (mit Aluminium reduziertes TiCl_3 der Titangesellschaft, Typ ATRP) und 0,01 Gewichtsteilen Aluminiumtriisobutyl polymerisiert man 120 Gewichtsteile eines Gemisches aus 70 Gewichtsprozent Buten-1, 29,5 Gewichtsprozent Propen und 0,5 Gewichtsprozent Ethen bei 90°C und einem Gesamtdruck von 19 bis 15 bar in einem Rührkessel. Nach einer Polymerisationszeit von 4 Stunden stoppt man die Polymerisation durch Zugabe von 0,1 Gewichtsteilen Wasser. In einem Verdampfer verdampft man die nicht umgesetzten Monomeren, läßt die Schmelze des weitgehend amorphen Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren bei einer Temperatur von 160 bis 200°C ab. Man erhält 110 Gewichtsteile (Umsatz 92%) eines Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren mit folgenden Eigenschaften:

Viskositätszahl J 52 cm^3/g gemessen n. DIN 53 728
M, 136 000

Schmelzviskosität 40 000 $\text{mPa} \cdot \text{s}/190^\circ\text{C}$
Heptanlösliche Anteile 100% (DIN 53 738)
Etherlösliche Anteile 86%
Penetration 11,5 mm^{-1} (DIN 1995)
Erweichungspunkt (Ring u. Kugel) 91°C (DIN 1995)
Brechpunkt nach Fraaß - 29°C (DIN 1995)
Propenanteil 34 Gew.-% (^{13}C -NMR-Spektrum)
Ethenanteil 1 Gew.-% (IR-Spektrum)

Beispiel 2

In einen druckfesten Rührkessel führt man stündlich 260 Gewichtsteile eines C_4 -Schnittes, der 52% Buten-1, 40% Buten-2 und 8% Butan enthält, 208 Gewichtsteile Propen und 3,5 Gewichtsteile Ethen, 0,01 Gewichtsteile des in Beispiel 1 eingesetzten kristallinen, thermisch instabilen $\text{TiCl}_3 \cdot 0,33 \text{ AlCl}_3$ und 0,035 Gewichtsteile Aluminiumtriisobutyl bei 60°C ein.

Die Polymerisation erfolgt bei einem Wasserstoffpartialdruck von 2 bar bei einem Gesamtdruck von 12 bar. Nach einer durchschnittlichen Verweilzeit von 18 Stunden fährt man die Polymerlösung über ein vom Stand im Polymerisationskessel gesteuertes Absperrorgan in einen Fallstromverdampfer, in den man zusätzlich 0,4 Gewichtsteile/h einer 10%igen wäßrigen Ammoniaklösung verdunst. Bei einer Temperatur von 190°C trennt man die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe mit geringen Mengen niedrigsiedendere Oligomeren ab und läßt die Schmelze des weitgehend amorphen Buten-1-propen-Ethen-Terpolymeren in Formen erkalten. Man erhält stündlich 290 Gewichtsteile eines weitgehend amorphen Olefinpolymeren mit folgenden Eigenschaften:

Viskositätszahl J 35 cm^3/g gemessen n. DIN 53 728
M, 90 000
Schmelzviskosität 10 000 $\text{mPa} \cdot \text{s}/190^\circ\text{C}$
Heptanlösliche Anteile 100% (DIN 53 738)
Etherlösliche Anteile 94%
Penetration 15 mm^{-1} (DIN 1995)
Erweichungspunkt (Ring u. Kugel) 125 bis 130°C (DIN 1995)
Brechpunkt nach Fraaß - 28°C (DIN 1995)
Propenanteil 65 Gew.-% (^{13}C -NMR-Spektrum)
Ethenanteil 1,7 Gew.-% (IR-Spektrum)

Beispiele 3 bis 5

Man verfährt wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch bei einer Reaktionstemperatur von 80°C sowie bei den in der Tabelle angegebenen Wasserstoffpartialdrücken. Dabei werden die in der Tabelle angegebenen Mengen an Monomeren eingefahren und Eigenschaftswerte der Produkte erreicht.